

DERWENT-ACC-NO: 2003-079540

DERWENT-WEEK: 200308

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermal insulation film for gas-turbine blade, contains calcium titanate and is formed by spraying process

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI JUKOGYO KK[MITO]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0079907 (March 21, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002275615 A	September 25, 2002	N/A	008	C23C 004/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002275615A	N/A	2001JP-0079907	March 21, 2001

INT-CL (IPC): C23C004/10, F01D005/28 , F02C007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002275615A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A thermal insulation film (12) containing calcium titanate is formed by a spraying process. Yttria stabilized zirconia (YSZ) is added to calcium titanate.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for thermal insulation film formation method.

USE - Thermal insulation film for gas-turbine blade, diesel-engine combustion room.

ADVANTAGE - The thermal insulation film has excellent high-temperature-resistance property.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a schematic diagram of the thermal insulation film. (Drawing includes non-English language text).

Thermal insulation film 12

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: THERMAL INSULATE FILM GAS TURBINE BLADE CONTAIN CALCIUM TITANATE FORMING SPRAY PROCESS

DERWENT-CLASS: M13 Q51 Q52

CPI-CODES: M13-C01;

SECONDARY-ACC-NO:

**CPI Secondary Accession Numbers: C2003-021135**  
**Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-061944**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275615

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

---

(51)Int.Cl. C23C 4/10  
F01D 5/28  
F02C 7/00

---

(21)Application number : 2001-079907 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 21.03.2001 (72)Inventor : SAKAKIBARA NORIYUKI

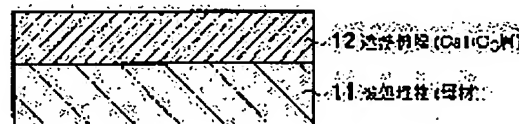
---

## (54) HEAT SHIELDING FILM AND METHOD FOR DEPOSITING THE HEAT SHIELDING FILM

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a heat shielding film which shields a member such as a gas turbine blade a diesel engine combustion chamber used at a high temperature from heat, and a deposition method therefor.

SOLUTION: The heat shielding film having high temperature resistance is applied to the surface of an object (base metal) 11 to be treated. The heat shielding film 12 is formed of a calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer formed by a thermal spraying method.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermal insulation coat characterized by being the thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and being the titanic-acid calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer in which the above-mentioned thermal insulation coat was formed of the spraying process.

[Claim 2] The thermal insulation coat characterized by coming to add yttria stabilized zirconia (YSZ) in the above-mentioned titanic-acid calcium layer in claim 1.

[Claim 3] The thermal insulation coat characterized by the addition of the above-mentioned yttria stabilized zirconia (YSZ) being below 10 volume % in claim 2.

[Claim 4] The thermal insulation coat which is a thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and is characterized by the above-mentioned thermal insulation coat consisting of the 1st coat which consists of a titanic-acid calcium layer formed of the spraying process, and the 2nd coat which consists of a yttria-stabilized-zirconia (YSZ) layer formed in the front face of the 1st coat of the spraying process.

[Claim 5] The thermal insulation coat which is a thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and is characterized by the above-mentioned thermal insulation coat consisting of the 1st coat which consists of a nickel oxide layer formed of the spraying process, and the 2nd coat which consists of a titanic-acid calcium layer formed in the front face of the 1st coat of the spraying process.

[Claim 6] The thermal insulation coat characterized by the above-mentioned spraying process being a plasma metal spray method in claim 1 thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] The thermal insulation coat characterized by the above-mentioned processed material being the combustion chamber of a gas turbine aerofoil or an internal combustion engine in claim 1 thru/or any 1 term of 5.

[Claim 8] The thermal insulation coat formation approach which is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and is characterized by forming the coat of a titanic-acid calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer by the spraying process on the surface of a processed material.

[Claim 9] The thermal insulation coat formation approach characterized by adding yttria stabilized zirconia (YSZ) in claim 8 in case thermal spraying of the titanic-acid calcium is carried out to the front face of the above-mentioned processed material.

[Claim 10] The thermal insulation coat formation approach characterized by the addition of the above-mentioned yttria stabilized zirconia (YSZ) being below 10 volume % in claim 9.

[Claim 11] The thermal insulation coat formation approach which is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and is characterized by forming in the front face of the 1st coat the 2nd coat which consists of yttria stabilized zirconia (YSZ) by the spraying process after forming in the front face of the above-mentioned processed material the 1st coat which consists of a titanic-acid calcium layer by the

spraying process.

[Claim 12] The thermal insulation coat formation approach which is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and is characterized by forming the 2nd coat of a titanate-acid calcium layer in the front face of the 1st coat by the spraying process after forming the 1st coat of a nickel oxide layer in the front face of the above-mentioned processed material by the spraying process.

[Claim 13] The thermal insulation coat formation approach characterized by the above-mentioned spraying process being a plasma metal spray method in claim 8 thru/or any 1 term of 12.

[Claim 14] The thermal insulation coat formation approach characterized by the above-mentioned processed material being the combustion chamber of a gas turbine aerofoil or an internal combustion engine in claim 8 thru/or any 1 term of 13.

[Claim 15] The gas turbine aerofoil characterized by being obtained by the thermal insulation coat formation approach of claim 8 thru/or any 1 term of 13.

[Claim 16] The combustion chamber of the internal combustion engine characterized by being obtained by the thermal insulation coat formation approach of claim 8 thru/or any 1 term of 13.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \* \*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thermal insulation coat formation approach given in order to protect from heat the member used at the elevated temperature of for example, a gas turbine aerofoil or a diesel-power-plant combustion chamber, or in order to make it heat not escape.

[0002]

[Background of the Invention] The zirconia system ceramic (especially yttria stabilized zirconia (henceforth "YSZ")) is used for the conventional thermal insulation coat. Since the above-mentioned ingredient is low-feeve conductivity, although it is excellent in thermal insulation nature, an upper limit is about 800 degrees C, and it has the problem that the phase transformation from which the crystal structure etc. changes occurs, in the elevated temperature exceeding 1000 degrees C. In order to cause a volume change as a result of generating of this phase transformation, there is a problem of becoming it being easy to make coating producing a crack and exfoliation. Therefore, the life of coating in the elevated temperature exceeding 1000 degrees C cannot be expected, but has the problem that the application as a thermal insulation coat to for example, a gas turbine aerofoil or a diesel-power-plant combustion chamber in an elevated temperature etc. is difficult.

[0003] Moreover, generally, the coefficient of linear expansion of a zirconia system ceramic (YSZ) is before and after  $10 \times 10^{-6}/K$ , and the coefficient of linear expansion of the metallic material used on the other hand as a base material which is generally a processed material is before and after  $12 - 16 \times 10^{-6}/K$ . For this reason, since the coefficient-of-linear-expansion difference of a YSZ coating layer and a base material becomes large, consequently the thermal stress generated at the time of use also becomes large, it becomes that it is easy to make coating produce a crack and exfoliation, and there is a problem that a long life is not expectable.

[0004] This invention makes it a technical problem not to generate a phase transformation but to offer the thermal insulation coat formation approach that coefficient of linear expansion is high, also at the elevated temperature given in order to protect the ingredient which constitutes a member from heat in view of the above-mentioned problem in the member used at elevated temperatures, such as a gas turbine aerofoil and a diesel-power-plant combustion chamber, or in order to make it heat not escape besides a member.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Invention of the 1st thermal insulation coat which solves said technical problem is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and is characterized by being the titanite-acid calcium ( $CaTiO_3$ ) layer in which the above-mentioned thermal insulation coat was formed of the spraying process.

[0006] 2nd invention is characterized by coming to add yttria stabilized zirconia (YSZ) in the above-mentioned titanite-acid calcium layer in the 1st invention.

[0007] 3rd invention is characterized by the addition of the above-mentioned yttria stabilized zirconia (YSZ) being below 10 volume % in the 2nd invention.

[0008] The 4th invention is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and is characterized by consisting of the 1st coat with which the above-mentioned thermal insulation coat consists of a titanic-acid calcium layer formed of the spraying process, and the 2nd coat which consists of a yttria-stabilized-zirconia (YSZ) layer formed in the front face of the 1st coat of the spraying process.

[0009] The 5th invention is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and is characterized by consisting of the 1st coat with which the above-mentioned thermal insulation coat consists of a nickel oxide layer formed of the spraying process, and the 2nd coat which consists of a titanic-acid calcium layer formed in the front face of the 1st coat of the spraying process.

[0010] 6th invention is characterized by the above-mentioned spraying process being a plasma metal spray method in invention of any one of the 1st thru/or 5.

[0011] 7th invention is characterized by the above-mentioned processed material being the combustion chamber of a gas turbine aerofoil or an internal combustion engine in invention of any one of the 1st thru/or 5.

[0012] Invention of the 8th thermal insulation coat formation approach is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and is characterized by forming the coat of a titanic-acid calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer by the spraying process on the surface of a processed material.

[0013] In the 8th invention, in case the 9th invention carries out thermal spraying of the titanic-acid calcium to the front face of the above-mentioned processed material, it is characterized by adding yttria stabilized zirconia (YSZ).

[0014] The 10th invention is the thermal insulation coat formation approach characterized by the addition of the above-mentioned yttria stabilized zirconia (YSZ) being below 10 volume % in the 9th invention.

[0015] Invention of the 11th thermal insulation coat formation approach is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and after it forms in the front face of the above-mentioned processed material the 1st coat which consists of a titanic-acid calcium layer by the spraying process, it is characterized by forming in the front face of the 1st coat the 2nd coat which consists of yttria stabilized zirconia (YSZ) by the spraying process.

[0016] Invention of the 12th thermal insulation coat formation approach is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and after it forms the 1st coat of a nickel oxide layer in the front face of the above-mentioned processed material by the spraying process, it is characterized by forming the 2nd coat of a titanic-acid calcium layer in the front face of the 1st coat by the spraying process.

[0017] 13th invention is characterized by the above-mentioned spraying process being a plasma metal spray method in invention of any one of the 8th thru/or 12.

[0018] 14th invention is characterized by the above-mentioned processed material being the combustion chamber of a gas turbine aerofoil or an internal combustion engine in invention of any 1 term of the 8th thru/or 13.

[0019] Invention of the 15th gas turbine aerofoil is characterized by being obtained by the thermal insulation coat formation approach of any 1 of the 8th thru/or 13.

[0020] Invention of the 16th internal combustion engine's combustion chamber is characterized by being obtained by the thermal insulation coat formation approach of any 1 of the 8th thru/or 13.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although the operation gestalt of this invention is explained, this invention is not limited to this.

[0022] [Gestalt of the 1st operation] drawing 1 is the schematic diagram of the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation. As shown in drawing 1, the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation is a thermal insulation coat of the thermophylic-proof given to the front face



of a processed material (base material) 11, and is formed from the titanite-acid calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer in which the above-mentioned thermal insulation coat 12 was formed of the spraying process. Calcium and the titanite-acid calcium (chemical formula: describe it as  $\text{CaTiO}_3$  and the following  $\text{CaTiO}_3$ ) which is the multiple oxide of titanium are used for the coating material which forms the above-mentioned titanite-acid calcium layer, and it comes to form thermal barrier coating by the plasma metal spray.

[0023] Here, using titanite-acid calcium is based on the following points as thermal-spraying material.

(1) Titanite-acid calcium is stable to about 1910 degrees C of the melting point, and does not cause a phase transformation.

(2) The coefficient of linear expansion of titanite-acid calcium is  $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ , and is close to the coefficient of linear expansion (before or after  $12 - 16 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) of the metal used as a base material. Therefore, even if it is an elevated temperature 1000 degrees C or more, stable coating is obtained, and the thermal stress to generate can be reduced. That is, titanite-acid calcium has good high temperature oxidation stability, coefficient of linear expansion is comparatively high, and even if it is a high temperature service 1000 degrees C or more, it is expectable, since it is low-fee conductivity to attain high life-ization of a coat.

[0024] Here, although which approach is sufficient as it as long as the thermal-spraying approach which forms the coat of this invention is the approach of carrying out thermal-spraying of the thermal-spraying material to the base material front face which is a processed material, especially a plasma-metal spray method is suitable for it.

[0025] Moreover, although it is not limited especially if it is for making it heat not escape in order to protect from heat the member used in an elevated temperature as an object which gives this thermal insulation coat or, it is used, for example at about 1000 degrees C, it especially uses for thermal insulation of the combustion chamber of the gas turbine aerofoil or internal combustion engines (especially diesel power plant etc.) which attain efficient-ization, and is suitable.

[0026] Hereafter, an experiment proves the effectiveness about using titanite-acid calcium by this invention.

[0027] In the example 1 of the [example 1 of trial] exam, in order to confirm that there is no volume change by the phase transformation also at the elevated temperature exceeding 1000 degrees C, the consistency change before and behind heat treatment was investigated. A trial is  $\text{CaTiO}_3$  which is the coating material applied to the gestalt of this operation as a coating material. YSZ which is the coating material applied to the conventional technique as an example of a comparison was followed. Each coating was formed by 1mm plasma metal spray in thickness on the flat surface of a steel-for-general-structure (JIS SS400) plate [20mm angle x T5mm]. In advance of the above-mentioned plasma metal spray, on the surface of steel, thermal spraying of the aluminum layer was carried out so that it might become 0.5mm in thickness. Since in case it heat-treats performs [ only a coating material ], this is 0.5mm in thickness about aluminum previously. Thermal spraying is carried out and it is  $\text{CaTiO}_3$  on it. Or thermal spraying of each YSZ is carried out. Subsequently,  $\text{CaTiO}_3$  formed in the front face of aluminum layer Or it dips in a NaOH water solution the whole YSZ layer. Thereby, aluminum layer is melted and it is  $\text{CaTiO}_3$ . Only the layer or the YSZ layer was taken out. Heat treatment performed each coating material on the conditions of 100 hours by 1400 degrees C within the electric furnace. In addition, density measurement is JIS. C2141 was followed.

[0028] Moreover, in order to investigate the endurance of coating, the thermal cycling test was presented with each coating material. The piece of a thermal cycling test is 0.6mm in thickness about each coating material to the range of 100mm of middle of nickel radical heat-resistant-alloy round bar  $\phi 8 \text{ mm} \times \text{L}150 \text{ mm}$ . Thermal spraying is carried out and it is  $\text{CaTiO}_3$ . The layer or the YSZ layer was produced. After putting these in in the electric furnace and holding at 1000 degrees C for 1 hour, it took out from the furnace and the heat cycle of carrying out air cooling to near a room temperature was bet. The number of cycles which a crack and exfoliation produce compared evaluation. The result is shown in "Table 1."

[0029]

[Table 1]

試験片	混合比率(体積%)		密度(g/cm <sup>3</sup> )		割れや剥離が発生した熱サイクル数(回)
	CaTiO <sub>3</sub>	YSZ	加熱前	加熱後	
1	100	0	3.45	3.46	2760
2	98	2	3.49	3.50	2700
3	95	5	3.54	3.56	2610
4	90	10	3.63	3.66	2430
5	85	15	3.72	3.80	2120
6	80	20	3.81	3.91	1980
7	0	100	5.25	5.40	1420

[0030] it is shown in "Table 1" -- as -- CaTiO<sub>3</sub> before and behind 1400 degrees C and 100-hour maintenance heat treatment Consistency change and the thermal cycling test result of a layer or a YSZ layer are shown. The directions of the YSZ layer which is the conventional coating in consistency change are 5.25 g/cm<sup>3</sup> to 5.4 g/cm<sup>3</sup>. It is CaTiO<sub>3</sub> of this invention to changing. Most directions of a layer are not changing. From this result, it is CaTiO<sub>3</sub>. It does not generate but it turns out that a volume change which a coat makes produce a crack and exfoliation also at an elevated temperature is stable.

[0031] Moreover, heat-resistant cycle nature is also CaTiO<sub>3</sub> Coating shows the heat-resistant cycle life of \*\*\*\* of YSZ coating, and it turns out that endurance can be improved.

[0032] [Gestalt of the 2nd operation] drawing 2 is the schematic diagram of the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation. As shown in drawing 2, the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation comes to add yttria stabilized zirconia (YSZ) in the titanic-acid calcium (CaTiO<sub>3</sub>) layer in which it is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof given to the front face of a processed material (base material) 11, and the above-mentioned thermal insulation coat 13 was formed of the spraying process. In order to form at least 1000 degrees C or more of stable thermal barrier coating in the gestalt of implementation of the above 1st, it is CaTiO<sub>3</sub> instead of YSZ. It uses. By the way, titanic-acid calcium (CaTiO<sub>3</sub>) has somewhat high thermal conductivity compared with YSZ. Therefore, if coating even with an usable elevated temperature 1000 degrees C or more can be formed maintaining a comparatively low condition for thermal conductivity, the coat of high performance will be obtained more. Then, it is CaTiO<sub>3</sub> as a coating material. Specified quantity mixing of the YSZ was carried out, and formation of a stable thermal insulation coat was aimed at more with low-fee conductivity.

[0033] Moreover, as shown in the example 2 of a trial mentioned later, as for the above-mentioned mixed ratio, it is desirable to carry out to below 10 volume %. In addition, although YSZ was illustrated with the gestalt of this operation as what has low thermal conductivity, this invention is not limited to this and can use suitably a zirconia system ingredient with well-known low thermal conductivity etc.

[0034] In the example of the [example 2 of trial] exam, in order to confirm that there is no volume change also at the elevated temperature exceeding 1000 degrees C, the coating consistency change before and behind heat treatment of 1400 degrees C and 100-hour maintenance was investigated. Mixed coating was formed by the plasma metal spray using the powder which mixed titanic-acid calcium (CaTiO<sub>3</sub>) and YSZ by the predetermined ratio beforehand. The mixed ratio of YSZ was made into 2, 5, 10, and 15 or 20% by volume %, respectively.

[0035] Thickness of the formed coat was set to 1mm. The other experiment approaches are the same as the example 1 of a trial.

[0036] Next, the thermal conductivity of each coating in the above-mentioned mixed ratio was measured, and it checked having low-fee conductivity more. The coat with a thickness of 1mm was formed for each coating by the plasma metal spray on the flat surface of a steel-for-general-structure (JIS SS4001) plate [phi10 mmxT5mm]. In advance of the above-mentioned plasma metal spray, on the surface of steel, thermal spraying of the aluminum layer was carried out so that it might become 0.5mm in thickness. This is CaTiO<sub>3</sub> which carried out 0.5mm thermal spraying of the aluminum in thickness previously, and blended YSZ of the specified quantity on it in order only for a coating material to perform, in case it heat-treats. Thermal spraying was carried out, it is dipping in a NaOH water solution,

aluminum layer was melted, and only three layers of YSZ content CaTiO were taken out. Measurement is JIS. C 2141 was followed.

[0037] in order [ moreover, ] to investigate the endurance of coating -- the above -- a mixing ratio -- the thermal cycling test was presented with each coating in a rate. The thermal cycling test approach is the same as the example 1 of a trial. It is shown in the "Table 1" which mentioned the result above.

[0038] it is shown in "Table 1" -- as -- YSZ -- a mixing ratio -- although a rate is [ consistency change ] 1% or less in coating below 10 volume % -- receiving -- YSZ -- a mixing ratio -- consistency rate of change with the rate almost near [ coating of 15 volume % ] coating of only about 2.5 volume % and YSZ was shown.

[0039] Moreover, coating with which the heat conductivity mixed YSZ is low compared with CaTiO<sub>3</sub> 100% of coating, and low-feeve conductivity-ization was attained.

[0040] moreover -- if YSZ is mixed, although a heat-resistant cycle life will fall little by little as a result of a thermal cycling test -- a mixing ratio -- coating below rate 10 volume % can be maintaining the endurance of 1.8 times or more compared with the conventional YSZ coat. When it came to mixed ratio 15 volume % and 20 volume %, considerably, endurance fell and became 1.5 or less times. These results show that stable thermal barrier coating is obtained with low-feeve conductivity, if it is below YSZ mixture ratio 10 volume %.

[0041] [Gestalt of the 3rd operation] drawing 3 is the schematic diagram of the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation. As shown in drawing 4, the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation consists of the 1st coat 21 with which the thermal insulation coat 20 given to the front face of a processed material (base material) 11 consists of a titanic-acid calcium layer formed of the spraying process, and the 2nd coat 22 which consists of a yttria-stabilized-zirconia (YSZ) layer formed in the front face of the 1st coat 21 of the spraying process.

[0042] When the operating environment of coating is 1000 degrees C or less, since the phase transformation of the YSZ is not carried out, it does not need to take into consideration the endurance fall by the volume change. By the way, since the coefficient-of-linear-expansion difference of YSZ with the metallic material used as a base material is large as mentioned above, the thermal stress to generate is large and a longevity life is not expectable.

[0043] Therefore, as shown in drawing 3, it is CaTiO<sub>3</sub> with the coefficient of linear expansion near a metallic material as an under coat of YSZ. It can use and improvement in endurance of coating can be aimed at by reducing the thermal stress generated from a coefficient-of-linear-expansion difference.

[0044] In addition, although it considers as a bilayer with the gestalt of this operation, this invention is not limited to this, and it is CaTiO<sub>3</sub> which mixed YSZ like the gestalt of implementation of the above 2nd between the 1st coat 21 and the 2nd coat 22. The 3rd coat which consists of a layer is made to infix, and it is good also as 3 layer structures.

[0045] As an example 3 of the [example 3 of trial] trial, it is CaTiO<sub>3</sub> of an under coat. 0.2mm thickness and the YSZ layer of topcoat were formed for the layer by 0.3mm plasma metal spray. In order to investigate this endurance, the thermal cycling test was presented. The thermal cycling test approach operated it like the example 1 of a trial except having made retention temperature into 800 degrees C. YSZ for a comparison -- coating is much more the same as the example of a comparison used in the example 1 of a trial.

[0046] "Table 2" -- a YSZ layer and CaTiO<sub>3</sub> bilayer coating (test piece) with a layer, and YSZ -- the result of the thermal cycling test of coating (test piece) is further shown in "Table 2."

[0047]

[Table 2]

試験片 割れや剥離が発生した熱サイクル数(回)(800℃)	
①	2750
②	1620

[0048] As shown in "Table 2", the direction of bilayer coating shows about 1.7 times as many heat-resistant cycle nature as this, and it became clear that the improvement in endurance was expectable.

[0049] [Gestalt of the 4th operation] drawing 4 is the schematic diagram of the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation. As shown in drawing 4, the thermal insulation coat concerning the gestalt of this operation consists of the 1st coat 31 with which the thermal insulation coat 30 given to the front face of a processed material (base material) 11 consists of a nickel oxide layer formed of the spraying process, and the 2nd coat 32 which consists of a titanate-acid calcium layer formed in the front face of the 1st coat 31 of the spraying process.

[0050] In order to raise the thermal insulation nature of thermal barrier coating further, how to thicken coating thickness can be considered. By the way, if coating thickness is thickened, since the temperature gradient of a coating front face and a base material interface may become large, thermal stress may become large and it may exfoliate, with the gestalt of this operation, it is made a multilayer and is made to thicken a coat.

[0051] it is shown in drawing 4 -- as -- the 1st of base material side 11 -- layer (following, under coat) 31 -- NiO -- 0.5mm plasma metal spray -- carrying out -- this -- 0.5mm plasma metal spray of CaTiO<sub>3</sub> made into the 2nd layer on 31 the 1st layer is carried out, and he thickens sum total thickness with 1.0mm, and is trying to plan a thermal insulation disposition top

[0052] The reason for having chosen this configuration is as follows.

(1) It is **\*\* CaTiO<sub>3</sub>** to use NiO as an under coat layer. Although thermal conductivity indicates a high value to be about 5 times, it is lower than a metallic material. Moreover, coefficient of linear expansion is about  $14 \times 10^{-6} / 3$ . Since it is stable to about 1950 degrees C of near and the melting point, it is further suitable for the metallic material as an under coat. [ K and CaTiO<sub>3</sub> ]

(2) CaTiO<sub>3</sub> Considering as topcoat has thermal conductivity lower than NiO, and it is because coefficient of linear expansion is also low.

Therefore, it is possible to raise thermal insulation nature further also at an elevated temperature by it being stable and making it a thick film rather than usual.

[0053] In order to grasp the degree on the thermal insulation disposition by thick-film-izing as an example 4 of the [example 4 of trial] trial, with laser, heat was made to irradiate from a coating front face, and the temperature of a base material was measured. The prepared test piece is bilayer coating (1mm of thickness, and test pieces CaTiO [ (A) and ] 3. it is coating (0.66mm of thickness) (test piece No.B) much more) of the CaTiO layer of this example, and a NiO layer. The plasma metal spray was carried out on nickel radical heat-resistant-alloy plate 30mm angle xT5mm, respectively. Heat was irradiated by laser on the coating front face so that it might become 800 and 1000 degrees C about coating skin temperature. In addition, the hole of 4mm depth was made in the core of nickel radical heat-resistant-alloy plate which is a base material from the background, the thermocouple was fixed to the hole, and the base material temperature of 1mm lower part was measured from the interface of coating and a base material.

[0054] "Table 3" -- the CaTiO layer of the example of an exam, and NiO<sub>2</sub> Bilayer coating (1mm of thickness: test piece No.A), and CaTiO<sub>3</sub> 1 The base material temperature at the time of laser heating of layer coating (0.5mm of thickness: test piece No.B) is shown in "Table 3."

[0055]

[Table 3]

試験片	母材温度(°C)	
	コーティング表面800°Cのとき	コーティング表面1000°Cのとき
A	702	823
B	743	897

[0056] As shown in "Table 3", the direction of a test piece A thickens thickness and mother agent temperature can be suppressed low. This example is understood that the effectiveness of protecting a base material from heat is large.

[0057] Moreover, in order to grasp the endurance of coating of the example of an exam, the thermal cycling test was performed. Having prepared makes thickness the same as 1mm, and a test piece is CaTiO<sub>3</sub> of this example. Bilayer coating (test piece No.a) of a layer and a NiO layer, and CaTiO<sub>3</sub> Two

of coatings (test piece No.b) were prepared further.

[0058] The piece of a thermal cycling test carried out thermal spraying of each coating material to the range of 100mm of nickel radical heat-resistant-alloy round bar  $\phi 8\text{mm} \times L150\text{mm}$  middle, and produced it in it. After putting these in in the electric furnace and holding at 1000 degrees C for 1 hour, it took out from the furnace and the cycle of carrying out air cooling to near a room temperature was bet. The number of cycles which a crack and exfoliation produce compared evaluation. The result of this thermal cycling test is shown in "Table 4."

[0059]

[Table 4]

試験片	割れや剥離が発生したサイクル数(回)
a	3850
b	2010

[0060] As shown in "Table 4", the direction of the test piece a of the example of an exam showed about 1.8 times as many heat-resistant cycle nature as a test piece b. Coming out further and thickening by this, had the bad influence on endurance, and it became clear that endurance could be raised because make it a bilayer like the example of an exam and coefficient of linear expansion adopts coating near a parent metal.

[0061]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since it is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof which is given on the surface of a processed material according to the 1st invention as explained, and it is the titanic-acid calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer in which the above-mentioned thermal insulation coat was formed of the spraying process, even if it is a high temperature service 1000 degrees C or more, high life-ization of a coat can be attained.

[0062] According to the 2nd invention, in the 1st invention, since it comes to add yttria stabilized zirconia (YSZ) in the above-mentioned titanic-acid calcium layer, formation of a stable thermal insulation coat can be aimed at with low-fever conductivity rather than the 1st invention.

[0063] According to the 3rd invention, in the 2nd invention, since the addition of the above-mentioned yttria stabilized zirconia (YSZ) is below 10 volume %, stable thermal barrier coating can be obtained with low-fever conductivity.

[0064] Since according to the 4th invention it is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof. given on the surface of a processed material and consists of the 1st coat with which the above-mentioned thermal insulation coat consists of a titanic-acid calcium layer formed of the spraying process, and the 2nd coat which consists of a yttria-stabilized-zirconia (YSZ) layer formed in the front face of the 1st coat of the spraying process, the thermal stress generated from a coefficient-of-linear-expansion difference can be reduced, and improvement in endurance of coating can be aimed at.

[0065] According to the 5th invention, it is the thermal insulation coat of the thermophylic-proof given on the surface of a processed material, and since it consists of the 1st coat with which the above-mentioned thermal insulation coat consists of a nickel oxide layer formed of the spraying process, and the 2nd coat which consists of a titanic-acid calcium layer formed in the front face of the 1st coat of the spraying process, thermal insulation nature can be raised further.

[0066] According to the 6th invention, in invention of any one of the 1st thru/or 5, since the above-mentioned spraying process is a plasma metal spray method, efficient thermal spraying becomes possible.

[0067] According to the 7th invention, in invention of any one of the 1st thru/or 5, since the above-mentioned processed material is the combustion chamber of a gas turbine aerofoil or an internal combustion engine, efficient-ization can be attained.

[0068] According to invention of the 8th thermal insulation coat formation approach, it is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and since the coat of a titanic-acid calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) layer is formed by the spraying process on the surface of a processed material, even if it is a high temperature service

1000 degrees C or more, high life-ization of a coat can be attained.

[0069] Since according to the 9th invention yttria stabilized zirconia (YSZ) is added in the 8th invention in case thermal spraying of the titanite-acid calcium is carried out to the front face of the above-mentioned processed material, formation of a stable thermal insulation coat can be aimed at with low-fee conductivity rather than the 1st invention.

[0070] According to the 10th invention, in the 9th invention, since the addition of the above-mentioned yttria stabilized zirconia (YSZ) is below 10 volume %, stable thermal barrier coating can be obtained with low-fee conductivity.

[0071] According to invention of the 11th thermal insulation coat formation approach, it is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material. Since the 2nd coat which consists of yttria stabilized zirconia (YSZ) is formed in the front face of the 1st coat by the spraying process after forming in the front face of the above-mentioned processed material the 1st coat which consists of a titanite-acid calcium layer by the spraying process The thermal stress generated from a coefficient-of-linear-expansion difference can be reduced, and improvement in endurance of coating can be aimed at.

[0072] According to invention of the 12th thermal insulation coat formation approach, it is the thermal insulation coat formation approach of giving the thermal insulation coat of the thermophylic-proof on the surface of a processed material, and since the 2nd coat of a titanite-acid calcium layer is formed in the front face of the 1st coat by the spraying process after forming the 1st coat of a nickel oxide layer in the front face of the above-mentioned processed material by the spraying process, thermal insulation nature can be raised further.

[0073] According to the 13th invention, in invention of any one of the 8th thru/or 12, since the above-mentioned spraying process is a plasma metal spray method, efficient thermal spraying becomes possible.

[0074] According to the 14th invention, in invention of any 1 term of the 8th thru/or 13, since the above-mentioned processed material is the combustion chamber of a gas turbine aerofoil or an internal combustion engine, efficient-ization can be attained.

[0075] According to invention of the 15th gas turbine aerofoil, since it is obtained by the thermal insulation coat formation approach of any 1 of the 8th thru/or 13, efficient-ization can be attained.

[0076] According to invention of the 16th internal combustion engine's combustion chamber, since it is obtained by the thermal insulation coat formation approach of any 1 of the 8th thru/or 13, efficient-ization can be attained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-275615  
(P2002-275615A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 3 C 4/10		C 2 3 C 4/10	3 G 0 0 2
F 0 1 D 5/28		F 0 1 D 5/28	4 K 0 3 1
F 0 2 C 7/00		F 0 2 C 7/00	C D

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-79907(P2001-79907)

(22)出願日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 榊原 紀幸

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(74)代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

Fターム(参考) 3G002 EA05 EA08

4K031 AA02 AB02 AB03 CB08 CB14

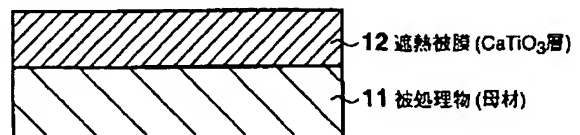
CB42 DA04

(54)【発明の名称】 遮熱被膜及び遮熱被膜形成方法

(57)【要約】

【課題】 例えばガスタービン翼又はディーゼルエンジン燃焼室等の高温で使用される部材を遮熱する遮熱被膜及びその形成方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 被処理物(母材)11の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜12が溶射法により形成されたチタン酸カルシウム(CaTiO<sub>3</sub>)層から形成されてなる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、  
上記遮熱被膜が溶射法により形成されたチタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) 層であることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項2】 請求項1において、  
上記チタン酸カルシウム層にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を添加してなることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項3】 請求項2において、  
上記イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の添加量が10体積%以下であることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項4】 被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、  
上記遮熱被膜が、溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第1の被膜と、第1の被膜の表面に溶射法により形成されたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 層からなる第2の被膜とからなることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項5】 被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、  
上記遮熱被膜が、溶射法により形成された酸化ニッケル層からなる第1の被膜と、第1の被膜の表面に溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第2の被膜とからなることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項において、  
上記溶射法がプラズマ溶射法であることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項7】 請求項1乃至5のいずれか1項において、  
上記被処理物がガスタービン翼又は内燃機関の燃焼室であることを特徴とする遮熱被膜。

【請求項8】 被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、  
被処理物の表面に、溶射法によりチタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) 層の被膜を形成することを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項9】 請求項8において、  
上記被処理物の表面にチタン酸カルシウムを溶射する際に、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を添加することを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項10】 請求項9において、  
上記イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の添加量が10体積%以下であることを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項11】 被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、  
上記被処理物の表面にチタン酸カルシウム層からなる第

1の被膜を溶射法により形成した後、第1の被膜の表面にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) からなる第2の被膜を溶射法により形成することを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項12】 被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、  
上記被処理物の表面に酸化ニッケル層の第1の被膜を溶射法により形成した後、第1の被膜の表面にチタン酸カルシウム層の第2の被膜を溶射法により形成することを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項13】 請求項8乃至12のいずれか1項において、  
上記溶射法がプラズマ溶射法であることを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項14】 請求項8乃至13のいずれか1項において、  
上記被処理物がガスタービン翼又は内燃機関の燃焼室であることを特徴とする遮熱被膜形成方法。

【請求項15】 請求項8乃至13のいずれか1項の遮熱被膜形成方法により得られたことを特徴とするガスタービン翼。

【請求項16】 請求項8乃至13のいずれか1項の遮熱被膜形成方法により得られたことを特徴とする内燃機関の燃焼室。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばガスタービン翼又はディーゼルエンジン燃焼室等の高温で使用される部材を熱から守るため、若しくは熱が逃げないようにするため等に施す遮熱被膜形成方法に関する。

## 【0002】

【背景技術】従来の遮熱被膜にはジルコニア系セラミック (特にイットリア安定化ジルコニア (以下「YSZ」という。)) が用いられている。上記材料は低熱伝導率であるため遮熱性に優れているものの、上限が約800℃程度であり、1000℃を超える高温においては、結晶構造等が変化する相変態が発生するという問題がある。この相変態が発生する結果、体積変化を起こすため、コーティングに割れや剥離を生じさせやすくなる、という問題がある。そのため、1000℃を超える高温でのコーティングの寿命は期待できず、高温での例えばガスタービン翼又はディーゼルエンジン燃焼室等への遮熱被膜としての適用は難しい、という問題がある。

【0003】また、一般にジルコニア系セラミック (YSZ) の線膨張係数は、 $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 前後であり、一方、一般的に被処理物である母材として使われる金属材料の線膨張係数は $12 \sim 16 \times 10^{-6}/\text{K}$ 前後である。このため、YSZコーティング層と母材との線膨張係数差が大きくなり、この結果、使用時に発生する熱応力も大きくなるため、コーティングに割れや剥離を生じ



させやすくなって、長い寿命は期待できない、という問題がある。

【0004】本発明は、上記問題に鑑み、ガスタービン翼やディーゼルエンジン燃焼室など高温で使用される部材において、部材を構成する材料を熱から守るため、あるいは部材の外に熱が逃げないようにするために施す、高温でも相変態を発生せず、線膨張係数の高い、遮熱被膜形成方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する第1の遮熱被膜の発明は、被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜が溶射法により形成されたチタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) 層であることを特徴とする。

【0006】第2の発明は、第1の発明において、上記チタン酸カルシウム層にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を添加してなることを特徴とする。

【0007】第3の発明は、第2の発明において、上記イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の添加量が10体積%以下であることを特徴とする。

【0008】第4の発明は、被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜が、溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第1の被膜と、第1の被膜の表面に溶射法により形成されたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 層からなる第2の被膜とからなることを特徴とする。

【0009】第5の発明は、被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜が、溶射法により形成された酸化ニッケル層からなる第1の被膜と、第1の被膜の表面に溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第2の被膜とからなることを特徴とする。

【0010】第6の発明は、第1乃至5のいずれか1の発明において、上記溶射法がプラズマ溶射法であることを特徴とする。

【0011】第7の発明は、第1乃至5のいずれか1の発明において、上記被処理物がガスタービン翼又は内燃機関の燃焼室であることを特徴とする。

【0012】第8の遮熱被膜形成方法の発明は、被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、被処理物の表面に、溶射法によりチタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) 層の被膜を形成することを特徴とする。

【0013】第9の発明は、第8の発明において、上記被処理物の表面にチタン酸カルシウムを溶射する際に、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を添加することを特徴とする。

【0014】第10の発明は、第9の発明において、上記イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の添加量が10体積%以下であることを特徴とする遮熱被膜形成方

法。

【0015】第11の遮熱被膜形成方法の発明は、被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、上記被処理物の表面にチタン酸カルシウム層からなる第1の被膜を溶射法により形成した後、第1の被膜の表面にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) からなる第2の被膜を溶射法により形成することを特徴とする。

【0016】第12の遮熱被膜形成方法の発明は、被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、上記被処理物の表面に酸化ニッケル層の第1の被膜を溶射法により形成した後、第1の被膜の表面にチタン酸カルシウム層の第2の被膜を溶射法により形成することを特徴とする。

【0017】第13の発明は、第8乃至12のいずれか1の発明において、上記溶射法がプラズマ溶射法であることを特徴とする。

【0018】第14の発明は、第8乃至13のいずれか1項の発明において、上記被処理物がガスタービン翼又は内燃機関の燃焼室であることを特徴とする。

【0019】第15のガスタービン翼の発明は、第8乃至13のいずれか1の遮熱被膜形成方法により得られたことを特徴とする。

【0020】第16の内燃機関の燃焼室の発明は、第8乃至13のいずれか1の遮熱被膜形成方法により得られたことを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】[第1の実施の形態] 図1は本実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。図1に示すように、本実施の形態にかかる遮熱被膜は、被処理物(母材)11の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜12が溶射法により形成されたチタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) 層から形成されている。上記チタン酸カルシウム層を形成するコーティング材は、カルシウムとチタンの複合酸化物であるチタン酸カルシウム(化学式:  $\text{CaTiO}_3$ 、以下  $\text{CaTiO}_3$  と記す)を用いており、遮熱コーティングをプラズマ溶射により形成してなるものである。

【0023】ここで、溶射材として、チタン酸カルシウムを用いるのは、以下の点による。

(1) チタン酸カルシウムは融点の約1910℃まで安定で相変態を起こさない。

(2) チタン酸カルシウムの線膨張係数は  $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}$  であり、母材となる金属の線膨張係数 ( $12 \sim 16 \times 10^{-6}/\text{K}$  前後) に近い。したがって、1000℃以上の高温であっても安定したコーティングが得られ、かつ、発生する熱応力を低下させることができる。すなわち、チタン酸カルシウムは高温安定性が良好であり、

線膨張係数が比較的高く、低熱伝導率であるので、1000℃以上の高温条件であっても被膜の高寿命化を図ることが期待できるものとなる。

【0024】ここで、本発明の被膜を形成する溶射方法は、被処理物である母材表面に溶射材を溶射する方法であればいずれの方法でもよいが、特にプラズマ溶射法が好適である。

【0025】また、本遮熱被膜を施す対象としては、高温において使用される部材等を熱から守るため、若しくは熱が逃げないようにするためにあれば特に限定されるものではないが、例えば1000℃近傍にて使用し、高効率化を図るガスタービン翼又は内燃機関（特に、ディーゼルエンジン等）の燃焼室の遮熱に用いて特に好適である。

【0026】以下、本発明でチタン酸カルシウムを用いることについて実験によりその効果について実証する。

【0027】〔試験例1〕本試験例1では、1000℃を超える高温でも相変態による体積変化がないことを確かめるため、熱処理前後の密度変化を調べた。試験は、コーティング材としては、本実施の形態にかかるコーティング材であるCaTiO<sub>3</sub>と、比較例として従来技術にかかるコーティング材であるYSZについて行った。

それぞれのコーティングは一般構造用鋼（JIS SS\*

\*400)板〔20mm角×T5mm〕の平面上に厚さ1mmプラズマ溶射により形成した。上記プラズマ溶射に先立ち、鋼の表面にはAl層を厚さ0.5mmとなるように溶射した。これは、熱処理する際はコーティング材のみで行うため、先にAlを厚さ0.5mm溶射し、その上にCaTiO<sub>3</sub>又はYSZそれぞれを溶射する。次いで、Al層の表面に形成されたCaTiO<sub>3</sub>又はYSZ層ごとNaOH水溶液に浸す。これにより、Al層を溶かし、CaTiO<sub>3</sub>層又はYSZ層のみを取り出した。熱処理はそれぞれのコーティング材を電気炉内で1400℃で100時間の条件で行った。なお、密度測定は、JIS C2141に従った。

【0028】また、コーティングの耐久性を調べるため、各コーティング材を熱サイクル試験に供した。熱サイクル試験片はNi基耐熱合金丸棒φ8mm×L150mmの真中100mmの範囲に各コーティング材を厚さ0.6mm溶射してCaTiO<sub>3</sub>層又はYSZ層を作製した。これらを電気炉内に入れ1000℃で1時間保持したのち、炉から取り出し室温付近まで空冷するという熱サイクルをかけた。評価は割れや剥離が生じるサイクル数で比較した。その結果を「表1」に示す。

【0029】

【表1】

試験片	混合比率(体積%)		密度(g/cm <sup>3</sup> )		割れや剥離が発生した熱サイクル数(回)
	CaTiO <sub>3</sub>	YSZ	加熱前	加熱後	
1	100	0	3.45	3.46	2750
2	98	2	3.49	3.50	2700
3	95	5	3.54	3.58	2610
4	90	10	3.63	3.66	2430
5	85	15	3.72	3.80	2120
6	80	20	3.81	3.91	1980
7	0	100	5.25	5.40	1420

【0030】「表1」に示すように、1400℃、100時間保持熱処理前後のCaTiO<sub>3</sub>層又はYSZ層の密度変化及び熱サイクル試験結果を示す。密度変化では、従来のコーティングであるYSZ層の方は5.25g/cm<sup>3</sup>から5.4g/cm<sup>3</sup>と変化しているのに対し、本発明のCaTiO<sub>3</sub>層の方はほとんど変化していない。この結果より、CaTiO<sub>3</sub>被膜は高温でも割れや剥離を生じさせるような体積変化は発生せず、安定であることがわかる。

【0031】また、耐熱サイクル性でも、CaTiO<sub>3</sub>コーティングはYSZコーティングの約倍の耐熱サイクル寿命を示しており、耐久性を向上できることがわかる。

【0032】〔第2の実施の形態〕図2は本実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。図2に示すように、本実施の形態にかかる遮熱被膜は、被処理物（母材）11の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜13が溶射法により形成されたチタン酸カルシ

ウム（CaTiO<sub>3</sub>）層にイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を添加してなるものである。上記第1の実施の形態においては、1000℃以上でも安定な遮熱コーティングを形成するため、YSZの替わりにCaTiO<sub>3</sub>を用いたものである。ところで、チタン酸カルシウム（CaTiO<sub>3</sub>）はYSZに比べ少し熱伝導率が高い。よって、熱伝導率を比較的低い状態を保ちつつ、かつ、1000℃以上の高温でも使用可能なコーティングを形成できれば、より、高性能の被膜が得られる。そこで、コーティング材としてCaTiO<sub>3</sub>にYSZを所定量混合し、より低熱伝導率で安定な遮熱被膜の形成を図った。

【0033】また、上記混合比率は後述する試験例2に示すように、10体積%以下とするのが好ましい。なお、本実施の形態では熱伝導率が低いものとして、YSZを例示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、公知の熱伝導率が低いジルコニア系材料等を適宜用いることができる。

【0034】〔試験例2〕本試験例では、1000℃を超える高温でも体積変化がないことを確かめるため、1400℃、100時間保持の熱処理前後のコーティング密度変化を調べた。チタン酸カルシウム(CaTiO<sub>3</sub>)とYSZとを予め所定の比率で混合した粉末を使って、プラズマ溶射により混合コーティングの形成を行った。YSZの混合比率は体積%でそれぞれ2、5、10、15、20%とした。

【0035】形成した被膜の厚さは1mmとした。その他の実験方法は試験例1と同じである。

【0036】次に上記混合比率での各コーティングの熱伝導率を測定し、より低熱伝導率になっていることを確認した。各コーティングを一般構造用鋼(JIS SS4001)板[φ10mm×T5mm]の平面上に厚さ1mmの被膜をプラズマ溶射により形成した。上記プラズマ溶射に先立ち、鋼の表面にはAl層を厚さ0.5mmとなるように溶射した。これは、熱処理する際はコーティング材のみで行うため、先にAlを厚さ0.5mm溶射し、その上に所定量のYSZを配合したCaTiO<sub>3</sub>を溶射し、NaOH水溶液に浸すことで、Al層を溶かし、YSZ含有CaTiO<sub>3</sub>層のみを取り出した。測定はJISC 2141に従った。

【0037】また、コーティングの耐久性を調べるため、上記混合比率での各コーティングを熱サイクル試験に供した。熱サイクル試験方法は試験例1と同じである。その結果を上述した「表1」に示す。

【0038】「表1」に示すように、YSZ混合比率が10体積%以下のコーティングでは密度変化が1%以下であるのに対し、YSZ混合比率が15体積%のコーティングは約2.5体積%とYSZのみのコーティングにはほぼ近い密度変化率を示していた。

【0039】また、熱伝導率は、YSZを混合したコーティングはCaTiO<sub>3</sub>100%のコーティングに比べ低くなっており、低熱伝導率が図られていた。

【0040】また、熱サイクル試験の結果、YSZを混合すると少しずつ耐熱サイクル寿命が低下するものの、混合比率10体積%以下のコーティングは従来のYSZ皮膜に比べ1.8倍以上の耐久性を維持できている。混合比率15体積%、20体積%となるとかなり耐久性は低下し、1.5倍以下になった。これらの結果よりYSZ混合比率10体積%以下であれば、低熱伝導率で安定な遮熱コーティングが得られることが分かる。

【0041】〔第3の実施の形態〕図3は本実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。図4に示すように、本実施の形態にかかる遮熱被膜は、被処理物(母材)11の表面に施される遮熱被膜20が、溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第1の被膜21と、第1の被膜21の表面に溶射法により形成されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)層からなる第2の被膜22とからなるものである。

【0042】コーティングの使用環境が1000℃以下の場合、YSZは相変態しないため、体積変化による耐久性低下を考慮する必要はない。ところで、上述したようにYSZは母材となる金属材料との線膨張係数差が大きいため、発生する熱応力が大きく、長寿命は期待できない。

【0043】したがって、図3に示すように、YSZのアンダーコートとして、線膨張係数が金属材料に近いCaTiO<sub>3</sub>を用い、線膨張係数差より発生する熱応力を低減することで、コーティングの耐久性向上を図ることができる。

【0044】なお、本実施の形態では二層としたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば第1被膜21と第2被膜22との間に、例えば上記第2の実施の形態のようなYSZを混合したCaTiO<sub>3</sub>層からなる第3の被膜を介装させて三層構造としてもよい。

【0045】〔試験例3〕試験例3として、アンダーコートのCaTiO<sub>3</sub>層を0.2mm厚さ、トップコートのYSZ層を0.3mmプラズマ溶射により形成した。この耐久性を調べるため、熱サイクル試験に供した。熱サイクル試験方法は保持温度を800℃にした以外は試験例1と同じように操作した。比較のためのYSZ一層コーティングは、試験例1で用いた比較例と同じものである。

【0046】「表2」はYSZ層とCaTiO<sub>3</sub>層との二層コーティング(試験片)及びYSZ一層コーティング(試験片)の熱サイクル試験の結果を「表2」に示す。

【0047】

【表2】

試験片	割れや剥離が発生した熱サイクル数(回)(800℃)
①	2750
②	1820

【0048】「表2」に示すように、二層コーティングの方が約1.7倍の耐熱サイクル性を示しており、耐久性向上が期待できることが判明した。

【0049】〔第4の実施の形態〕図4は本実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。図4に示すように、本実施の形態にかかる遮熱被膜は、被処理物(母材)11の表面に施される遮熱被膜30が、溶射法により形成された酸化ニッケル層からなる第1の被膜31と、第1の被膜31の表面に溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第2の被膜32とからなるものである。

【0050】遮熱コーティングの遮熱性をさらに高めるためには、コーティング厚さを厚くする方法が考えられる。ところで、コーティング厚さを厚くすると、コーティング表面と母材界面の温度差が大きくなり、熱応力が大きくなって剥離する場合があるので、本実施の形態で

は、多層にして被膜を厚くするようにしている。

【0051】図4に示すように、母材側11の第1層（以下、アンダーコート）31にNiOを0.5mmプラズマ溶射し、該第1層31の上に第2層としたCaTiO<sub>3</sub>を0.5mmプラズマ溶射し、合計膜厚を1.0mmと厚くし、遮熱性向上を図るようにしている。

【0052】この構成を選択した理由は以下の通りである。

(1) NiOをアンダーコート層としているのは、CaTiO<sub>3</sub>よりも熱伝導率が約5倍と高い値を示すが、金属材料よりは低い。また、線膨張係数が約 $14 \times 10^{-6}/K$ とCaTiO<sub>3</sub>よりもさらに金属材料に近く、かつ、融点の約1950℃まで安定であるため、アンダーコートとして適している。

(2) CaTiO<sub>3</sub>をトップコートとしているのは、NiOより熱伝導率が低く、線膨張係数も低いためである。したがって、高温でも安定で、かつ、通常よりも厚膜にすることで遮熱性をさらに高めることが可能である。

【0053】〔試験例4〕試験例4として、厚膜化によ\*

\*る遮熱性向上の度合いを把握するため、レーザによってコーティング表面から熱を照射させて、母材の温度を測定した。準備した試験片は、本実施例のCaTiO<sub>3</sub>層とNiO層との二層コーティング（膜厚1mm、（試験片A）とCaTiO<sub>3</sub>一層コーティング（膜厚0.66mm）（試験片No. B）である。それぞれNi基耐熱合金板30mm角×T5mmの上にプラズマ溶射した。コーティング表面温度を800及び1000℃となるようにコーティング表面にレーザで熱を照射した。なお、母材であるNi基耐熱合金板の中心に裏側から4mm深さの穴を開け、その穴に熱電対を固定し、コーティングと母材との界面から1mm下部の母材温度を測定した。

【0054】「表3」に本試験例のCaTiO<sub>3</sub>層とNiO<sub>2</sub>との二層コーティング（膜厚1mm：試験片No. A）とCaTiO<sub>3</sub>一層コーティング（膜厚0.5mm：試験片No. B）のレーザ加熱時の母材温度を「表3」に示す。

【0055】

【表3】

試験片	母材温度(℃)	
	コーティング表面800℃のとき	コーティング表面1000℃のとき
A	702	823
B	743	897

【0056】「表3」に示すように、試験片Aの方が膜厚を厚くしており母材温度を低く抑えることができてい。本実施例は母材を熱から守る効果が大いことがわかる。

【0057】また、本試験例のコーティングの耐久性を把握するため、熱サイクル試験を行った。準備したのは試験片は膜厚を1mmと同じにして、本実施例のCaTiO<sub>3</sub>層とNiO層との二層コーティング（試験片No. a）とCaTiO<sub>3</sub>一層コーティング（試験片No. b）の二つを準備した。

【0058】熱サイクル試験片はNi基耐熱合金丸棒φ8mm×L150mmの真中100mmの範囲に各コーティング材を溶射して作製した。これらを電気炉内に入れ1000℃で1時間保持したのち、炉から取り出し室温付近まで空冷するというサイクルをかけた。評価は割れや剥離が生じるサイクル数で比較した。この熱サイクル試験の結果を「表4」に示す。

【0059】

【表4】

試験片	割れや剥離が発生したサイクル数(回)
a	3850
b	2010

【0060】「表4」に示すように、本試験例の試験片aの方が試験片bの約1.8倍の耐熱サイクル性を示した。このことにより、一層で厚くすることは耐久性に悪※50

※影響を及ぼし、本試験例のように二層にして、かつ、線膨張係数が母材金属に近いコーティングを採用することで、耐久性を向上させることができることが判明した。

【0061】

【発明の効果】以上、説明したように第1の発明によれば、被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜が溶射法により形成されたチタン酸カルシウム(CaTiO<sub>3</sub>)層であるので、1000℃以上の高温条件であっても被膜の高寿命化を図ることができる。

【0062】第2の発明によれば、第1の発明において、上記チタン酸カルシウム層にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を添加してなるので、第1の発明よりも低熱伝導率で安定な遮熱被膜の形成を図ることができる。

【0063】第3の発明によれば、第2の発明において、上記イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の添加量が10体積%以下であるので、低熱伝導率で安定な遮熱コーティングを得ることができる。

【0064】第4の発明によれば、被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜が、溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第1の被膜と、第1の被膜の表面に溶射法により形成されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)層からなる第2の被膜とからなるので、線膨張係数差より発生する熱応力を低減し、コーティングの耐久性向上を図ること

ができる。

【0065】第5の発明によれば、被処理物の表面に施される耐高温性の遮熱被膜であって、上記遮熱被膜が、溶射法により形成された酸化ニッケル層からなる第1の被膜と、第1の被膜の表面に溶射法により形成されたチタン酸カルシウム層からなる第2の被膜とからなるので、遮熱性をさらに高めることができる。

【0066】第6の発明によれば、第1乃至5のいずれか1の発明において、上記溶射法がプラズマ溶射法であるので、効率的な溶射が可能となる。

【0067】第7の発明によれば、第1乃至5のいずれか1の発明において、上記被処理物がガスタービン翼又は内燃機関の燃焼室であるので、高効率化を図ることができる。

【0068】第8の遮熱被膜形成方法の発明によれば、被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、被処理物の表面に、溶射法によりチタン酸カルシウム( $\text{CaTiO}_3$ )層の被膜を形成するので、1000℃以上の高温条件であっても被膜の高寿命化を図ることができる。

【0069】第9の発明によれば、第8の発明において、上記被処理物の表面にチタン酸カルシウムを溶射する際に、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を添加するので、第1の発明よりも低熱伝導率で安定な遮熱被膜の形成を図ることができる。

【0070】第10の発明によれば、第9の発明において、上記イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の添加量が10体積%以下であるので、低熱伝導率で安定な遮熱コーティングを得ることができる。

【0071】第11の遮熱被膜形成方法の発明によれば、被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、上記被処理物の表面にチタン酸カルシウム層からなる第1の被膜を溶射法により形成した後、第1の被膜の表面にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる第2の被膜を溶射法により形成するので、線膨張係数差より発生する熱応力を低減し、コーティングの耐久性向上を図ることができる。

【0072】第12の遮熱被膜形成方法の発明によれ

ば、被処理物の表面に耐高温性の遮熱被膜を施す遮熱被膜形成方法であって、上記被処理物の表面に酸化ニッケル層の第1の被膜を溶射法により形成した後、第1の被膜の表面にチタン酸カルシウム層の第2の被膜を溶射法により形成するので、遮熱性をさらに高めることができる。

【0073】第13の発明によれば、第8乃至12のいずれか1の発明において、上記溶射法がプラズマ溶射法であるので、効率的な溶射が可能となる。

10 【0074】第14の発明によれば、第8乃至13のいずれか1項の発明において、上記被処理物がガスタービン翼又は内燃機関の燃焼室であるので、高効率化を図ることができる。

【0075】第15のガスタービン翼の発明によれば、第8乃至13のいずれか1の遮熱被膜形成方法により得られるので、高効率化を図ることができる。

【0076】第16の内燃機関の燃焼室の発明によれば、第8乃至13のいずれか1の遮熱被膜形成方法により得られるので、高効率化を図ることができる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。

【図2】第2の実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。

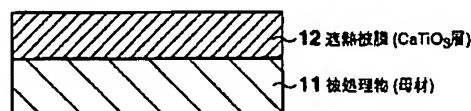
【図3】第3の実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。

【図4】第4の実施の形態にかかる遮熱被膜の概略図である。

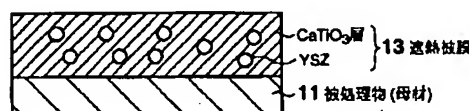
【符号の説明】

- 30 11 被処理物(母材)  
12 遮熱被膜  
13 遮熱被膜  
20 遮熱被膜  
21 第1の被膜  
22 第2の被膜  
30 遮熱被膜  
31 第1の被膜  
32 第2の被膜

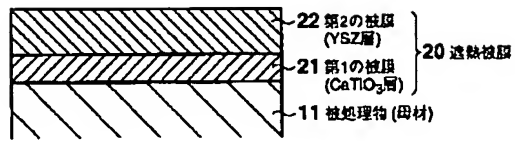
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

